

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 22 MAY 2003
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 17 151.3

Anmeldetag: 17. April 2002

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Nanoimprint-Resist

IPC: G 03 F 7/039

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "W. Wallner".

Wallner

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

5 Nanoimprint-Resist

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Mikrolithographie.

Die Miniaturisierung elektronischer Bauteile, für die eine Auflösung bis in den

Bereich von weniger als 1 µm erforderlich ist, wurde im wesentlichen durch

10 photolithographische Techniken erzielt. Die Grenze der Auflösung ist dabei durch die Wellenlänge der zur Abbildung der Vorlage verwendeten Strahlung vorgegeben, so dass kurzwellige Strahlung, wie energiereiche UV-, Elektronen- und Röntgenstrahlung, eingesetzt werden muß.

15 Durch das Auftreten von Beugungseffekten bei immer kleiner werdenden Strukturen erreicht die Strukturierung durch Photolithographie ihre physikalischen Grenzen, die bei etwa 150 nm liegen. Andererseits verursachen die immer höheren Anforderungen an Auflösung, Kantensteilheit und Aspektverhältnis (Verhältnis von Höhe zu Auflösung) eine Kostenexplosion bei den zur photolithographischen 20 Strukturierung benötigten Apparaturen, wie Masken, Maskaligner, Stepper. Insbesondere stellen moderne Stepper durch ihren Preis von mehreren Millionen US\$ einen gewaltigen Kostenfaktor in der Mikrochip-Produktion dar.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Methode zur 25 Mikrostrukturierung elektronischer Bauteile zu entwickeln, die hohe Auflösungen (≤ 200 nm) bei gutem Aspektverhältnis liefert, aber deutlich kostengünstiger ist als photolithographische Verfahren.

In der US 5,772,905 wird ein Nanoimprint-Verfahren beschrieben, welches auf einer 30 thermoplastischen Verformung des auf einem Substrat ganzflächig aufgebrachten Resists durch ein auf einem starren Stempel befindliches Relief beruht. Als Resist zum Heißprägen werden Thermoplaste (Polymethylmethacrylat, PMMA) eingesetzt. Aufgrund üblicher Dickenschwankungen von ca. 100 nm über die gesamte

Waferoberfläche ist es nicht möglich, 6-, 8- und 12-zöllige Wafer in einem Schritt mit einem starren Stempel zu strukturieren. Somit müsste ein aufwändiges "step and repeat"-Verfahren verwendet werden, was jedoch aufgrund der Wiedererwärmung bereits strukturierter Nachbarbereiche ausscheidet.

5

In der WO 99/22 849 wird ein Verfahren zur Mikrostrukturierung offenbart, welches einen anderen Weg beschreitet. Dabei wird ein flexibler Stempel aus Polydimethylsiloxan mit der gewünschten Mikrostruktur auf einem flachen, anorganischen Substrat aufgesetzt. Durch die Kapillarkräfte wird anschließend eine

10 Flüssigkeit in die Struktur eingezogen. Dabei handelt es sich um eine wässrige TEOS-Lösung. Das Lösemittel wird durch Osmose entfernt und eine poröse SiO₂-Struktur bleibt zurück. Eingesetzt werden diese Schichten vorwiegend in der Biomimetik (Komposite für Zähne und Knochen).

15 In der US 5,900,160, der US 5,925,259 und US 5,817,242 wird ein Stempel mit einem UV-härtbaren Resist (self assembled Monolayer, z.B. Alkylsiloxan) benetzt und sodann auf ein glattes Substrat gepresst. Analog zu einem konventionellen Stempelvorgang verbleibt das strukturierte Resist-Material beim Abheben des Stempels auf der Substratoberfläche. Die dabei verwendeten Resistmaterialien
20 zeigen eine ausreichende Benetzung zum Substrat, eignen sich jedoch nicht für ein Lift-off-Verfahren, noch zeigen sie eine ausreichende Ätzresistenz. Die Strukturdimensionen liegen im Bereich von 1 µm und sind damit um mehr als 1 Größenordnung zu groß.

25 Diese Verfahren sind allesamt ungeeignet, die erfindungsgemäße Aufgabe zu lösen.

Es wurde gefunden, dass die oben genannten Anforderungen durch ein mechanisches Transfer-Prägeverfahren erfüllt werden können, wenn eine bestimmte Nanokomposit-Zusammensetzung als Transfer-Resist (Nanoimprint-Resist) verwendet wird.

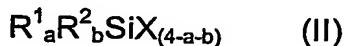
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Nanokomposit-Zusammensetzung, enthaltend

a) ein polymerisierbares Silan der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder davon abgeleitete Kondensate



5

in der die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten;



10 worin R^1 ein nicht hydrolysierbarer Rest ist, R^2 einen eine funktionelle Gruppe tragenden Rest bedeutet, X die vorstehende Bedeutung hat und a und b den Wert 0, 1, 2 oder 3 aufweisen, wobei die Summe (a + b) den Wert 1, 2 oder 3 aufweist, sowie

b) nanoskalige Teilchen aus der Gruppe der Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride,
 15 Halogenide, Carbide, Arsenide, Antimonide, Nitride, Phosphide, Carbonate, Carboxylate, Phosphate, Sulfate, Silikate, Titanate, Zirkonate, Aluminate, Stannate, Plumbate sowie Mischoxide davon,
 als Resist zur Mikrostrukturierung von Halbleitermaterialien, Flachbildschirmen, mikromechanischen Bauteilen und Sensoren.

20

In den obigen Formeln sind die hydrolysierbaren Gruppen X beispielsweise Wasserstoff oder Halogen, wie F, Cl, Br oder I; Alkoxy, vorzugsweise C_{1-6} -Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy; Aryloxy, vorzugsweise C_{6-10} -Aryloxy, wie z.B. Phenoxy; Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy;
 25 Alkylcarbonyl, vorzugsweise C_{2-7} -Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl; Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der bzw. den Alkylgruppe(n).

Der nicht hydrolysierbare Rest R^1 ist beispielsweise Alkyl, vorzugsweise C_{1-6} -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl oder Cyclohexyl; Alkenyl, vorzugsweise C_{2-6} -Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl; Alkinyl, vorzugsweise C_{2-6} -Alkinyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl; und Aryl, vorzugsweise C_{6-10} -Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl.

Die genannten Reste R¹ und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Konkrete Beispiele für die funktionellen Gruppen des Restes R² sind Epoxy-,

5 Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Carboxy-, Mercapto-, Thioether-, Vinyl-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Halogen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Sulfonsäure- und Phosphorsäuregruppen. Diese funktionellen Gruppen sind vorzugsweise über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein

10 können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten Brückengruppen leiten sich zum Beispiel von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Brückengruppen der Reste R² enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome.

15 In der allgemeinen Formel (II) hat a vorzugsweise den Wert 0, 1 oder 2, b hat vorzugsweise den Wert 1 oder 2 und die Summe (a + b) weist vorzugsweise den Wert 1 oder 2 auf.

Besonders bevorzugte hydrolysierbare Silane der allgemeinen Formel (I) sind

20 Tetraalkoxysilane wie Tetraethoxysilan (TEOS) und Tetramethoxysilan. Besonders bevorzugte Organosilane der allgemeinen Formel (II) sind Epoxysilane, wie 3-Glycidyloxy-propyltrimethoxysilan (GPTS) oder 3-Glycidyloxy-propyltriethoxysilan, und über reaktive polymerisierbare Doppelbindungen verfügende Silane wie beispielsweise Acryloxy-propyltrimethoxysilan oder 3-Methacryloxy-propyltrimethoxysilan. Die genannten Silane bzw. deren funktionelle Gruppen sind deshalb bevorzugt, weil sie (nach erfolgter hydrolytischer Polykondensation) zu einer Polyadditions- bzw. Polymerisationsreaktion mit zum Beispiel den polymerisierbaren mono- und/oder bifunktionellen organischen Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren herangezogen werden können und/oder mit an der Oberfläche der 25 nanoskaligen Teilchen befindlichen reaktiven Gruppen reagieren und somit zur Immobilisierung (z.B. durch Einbindung in ein Netzwerk) der nanoskaligen Teilchen beitragen können.

Die Hydrolyse und Polykondensation der obigen Verbindungen wird auf herkömmliche Art und Weise durchgeführt, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators wie HCl, HNO₃ oder NH₃. So können Hydrolyse und Polykondensation beispielsweise unter den (allgemein

5) bekannten) Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses erfolgen.

Der Volumenanteil der nanoskaligen Teilchen in der Nanokomposit-Zusammensetzung beträgt zweckmäßigerweise 1 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Vol.-% und insbesondere 5 bis 20 Vol.-%.

10) Die nanoskaligen Partikel haben gewöhnlich eine Teilchengröße von 1 bis 200 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm und insbesondere 5 bis 20 nm.

Nanoskalige anorganische Teilchen als solche sind bekannt, z.B. aus der WO 96/31572, und sind beispielsweise Oxide wie CaO, ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, PbO, Al₂O₃, In₂O₃ und La₂O₃; Sulfide wie CdS und ZnS; Selenide wie 15) GaSe, CdSe oder ZnSe; Telluride wie ZnTe oder CdTe; Halogenide wie NaCl, KCl, BaCl₂, AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ oder PbI₂; Carbide wie CeC₂; Arsenide wie AlAs, GaAs oder CeAs; Antimonide wie InSb; Nitride wie BN, AlN, Si₃N₄ oder Ti₃N₄; Phosphide wie GaP, InP, Zn₃P₂ oder Cd₃P₂; Carbonate wie Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, SrCO₃ und BaCO₃; Carboxylate, z.B. Acetate wie CH₃COONa und Pb(CH₃COO)₄;

20) Phosphate; Sulfate; Silicate; Titanate; Zirkonate; Aluminate; Stannate; Plumbate und entsprechende Mischoxide, deren Zusammensetzung vorzugsweise der Zusammensetzung herkömmlicher Gläser mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten entspricht, z.B. binäre, tertiäre oder quaternäre Kombinationen von SiO₂, TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃.

25) Ebenfalls geeignet sind z.B. Mischoxide mit Perowskit-Struktur wie BaTiO₃ oder PbTiO₃. Außerdem können organisch modifizierte anorganische Teilchen wie z.B. partikuläre Polymethylsiloxane, methacrylfunktionalisierte Oxidpartikel und Salze der Methylphosphorsäure verwendet werden.

30) Die Herstellung dieser nanoskaligen Partikel kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammhydrolyse, Flammpyrolyse und Plasmaverfahren gemäß der in der WO 96/31 572 genannten Literatur. Besonders bevorzugt sind stabilisierte kolloidale, nanodisperse Sole von anorganischen Teilchen wie z.B. Kieselsole der

Fa. BAYER, SnO₂-Sole der Fa. Goldschmidt, TiO₂-Sole der Fa. MERCK, SiO₂-, ZrO₂-, Al₂O₃-, Sb₂O₃-Sole der Fa. Nissan Chemicals oder Aerosildispersionen der Fa. DEGUSSA.

5 Die nanoskaligen Teilchen können durch Oberflächenmodifizierung in ihrem Viskositätsverhalten verändert werden.
 Als Oberflächenmodifikator, d.h. als oberflächenmodifizierende niedrigmolekulare organische (= kohlenstoffhaltige) Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen

10 und der Polymermatrix reagieren und/oder (zumindest) wechselwirken kann, eignen sich insbesondere Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das nicht höher als 500, vorzugsweise nicht höher als 350 und insbesondere nicht höher als 200 ist.
 Derartige Verbindungen sind vorzugsweise unter Normalbedingungen flüssig und weisen vorzugsweise nicht mehr als insgesamt 15, insbesondere nicht mehr als

15 insgesamt 10 und besonders bevorzugt nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome auf. Die funktionellen Gruppen, die diese Verbindungen tragen müssen, richten sich in erster Linie nach den Oberflächengruppen des jeweils eingesetzten nanoskaligen Materials und darüber hinaus auch nach der gewünschten Wechselwirkung mit der Polymermatrix. So kann z.B. zwischen den funktionellen Gruppen der

20 oberflächenmodifizierenden Verbindung und den Oberflächengruppen der Partikel eine Säure/Base-Reaktion nach Bronsted oder Lewis stattfinden (einschließlich Komplexbildung und Adduktbildung). Ein Beispiel für eine andere geeignete Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Carbonsäuregruppen, (primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre) Aminogruppen und C-H-acide Gruppierungen (z.B. β -Diketone). Es können auch mehrere dieser Gruppen gleichzeitig in einem Molekül vorhanden sein (Betaine, Aminosäuren, EDTA).

25 Demgemäß sind Beispiele für bevorzugte Oberflächenmodifikatoren gesättigte oder ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren (vorzugsweise Monocarbonsäuren) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, Maleinsäure

und Fumarsäure) sowie deren Ester (vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester) und Amide, z.B. Methylmethacrylat.

Beispiele für weitere geeignete Oberflächenmodifikatoren sind Imide und quartäre

5 Ammoniumsalze der Formel N⁺R¹⁰R²⁰R³⁰R⁴⁰Y⁻ worin R¹⁰ bis R⁴⁰ gegebenenfalls voneinander verschiedene aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen und Y⁻ für ein anorganisches oder organisches Anion, z.B. Cl oder Acetat, steht; Mono- und Polyamine, insbesondere solche der allgemeinen Formel R_{3-n}NH_n, worin n = 0, 1 oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, z.B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und Butyl, und Ethylenpolyamine, z.B. Ethyldiamin, Diethyltriamin; Aminosäuren; Imine;

10 β-Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure-C₁-C₄-alkylester; und modifizierte Alkoholate, bei denen ein Teil der OR-Gruppen (R wie oben definiert) durch inerte organische Gruppen substituiert ist.

Zur elektrostatischen Stabilisierung der nanoskaligen Teilchen können z.B. auch die

20 für diesen Zweck bekannten Verbindungen, wie z.B. NaOH, NH₃, KOH, Al(OH)₃ oder Tetramethylammoniumhydroxid, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Nanokomposit-Zusammensetzungen können weiterhin polymerisierbare monofunktionelle und/oder bifunktionelle organische

25 Monomere, Oligomere und/oder Polymere aus der Gruppe der (Poly)Acrylsäure, (Poly)Methacrylsäure, (Poly)Acrylate, (Poly)Methacrylate, (Poly)Acrylamide, (Poly)Methacrylamide, (Poly)Carbamide, (Poly)Olefine, (Poly)Styrol, (Poly)Amide, (Poly)Imide, (Poly)Vinylverbindungen, (Poly)Ester, (Poly)Arylate, (Poly)Carbonate, (Poly)Ether, (Poly)Etherketone, (Poly)Sulfone, (Poly)Epoxide, Fluorpolymere,

30 Organo(poly)siloxane, (Poly)Siloxane und Hetero(poly)siloxane enthalten. Beispiele sind (Poly)vinylchlorid, (Poly)vinylalkohol, (Poly)vinylbutyral, entsprechende Copolymere, z.B. Poly(ethylen-vinylacetat), Polyethylenterephthalat, Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder Polyphenylenoxid, Organopolysiloxane oder

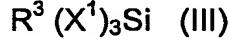
mit Metallen und Übergangsmetallen gebildete Heteropolysiloxane, wie sie z.B. in den EP-A-36 648 und EP-A-223 067 beschrieben sind, sowie Mischungen von zwei oder mehreren dieser Polymere, soweit sie miteinander verträglich sind. Anstelle der genannten Polymere können auch deren Oligomere und/oder Vorstufen

5 (Monomere) eingesetzt werden.

Unter diesen Polymeren sind in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere, wie Polyacrylate, Polymethacrylate (z.B. PMMA), Glycidylether, wie z.B. Bisphenol A-Diglycidether, und Polyvinylbutyral besonders bevorzugt.

10 Die polymerisierbaren monofunktionellen und/oder bifunktionellen organischen Monomere, Oligomere und/oder Polymere können in einer Menge von 0 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Mol-%, insbesondere 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf das polymerisierbare Silan, enthalten sein.

15 Eine bevorzugte Nanokomposit-Zusammensetzung enthält weiterhin ein Fluorsilan der Formel (III)



worin

20 R^3 ein teil- oder perfluoriertes C₂-C₂₀-Alkyl ist, und X¹ C₁-C₃-Alkoxy, Methyl, Ethyl oder Chlor bedeutet.

Unter teilfluoriertem Alkyl werden solche Alkylreste verstanden, in denen mindestens ein Wasserstoffatom durch ein Fluoratom ersetzt ist.

Bevorzugte Reste R³ sind CF₃CH₂CH₂, C₂F₅CH₂CH₂, C₄F₉CH₂CH₂, n-C₆F₁₃CH₂CH₂, 25 n-C₈F₁₇CH₂CH₂, n-C₁₀F₂₁CH₂CH₂ und i-C₃F₇O-(CH₂)₃.

Beispiele für Fluorsilane der Formel (III), die auch im Handel erhältlich sind, sind Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilan, CF₃CH₂CH₂SiCl₂CH₃, CF₃CH₂CH₂SiCl(CH₃)₂, CF₃CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂, i-C₃F₇O-(CH₂)₃SiCl₂CH₃, n-C₆F₁₃CH₂CH₂SiCl₂CH₃ und n-C₆F₁₃CH₂CH₂SiCl(CH₃)₂.

30

Die Fluorsilane der Formel (III) können in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Nanokomposit-

zusammensetzung, enthalten sein. Die Gegenwart von Fluorsilanen ist insbesondere dann erforderlich, wenn als Transferprägestempel ein Glas- oder Kieselglasstempel verwendet wird.

- 5 Die Nanokomposit-Zusammensetzung enthält zweckmäßigerweise einen Polymerisations-, Polyadditions- und/oder Polykondensationskatalysator, der die Vernetzung und Härtung thermisch und/oder photochemisch induzieren kann (kollektiv als "Vernetzungsinitiator" bezeichnet).
- 10 Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen Starter eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon,
- 15 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxy-benzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzyldimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberon.
- 20 Als thermische Initiatoren kommen u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.
- 25 Der Vernetzungsinitiator wird, wenn eingesetzt, gewöhnlich in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die Nanokomposit-Zusammensetzung, angewandt.
- 30 Gegenstand der Erfindung ist ferner eine mikrolithographische Anordnung enthaltend
 - a) eine mikrostrukturierte Schicht einer Nanokomposit-Zusammensetzung als Topcoat;

- b) einen Bottomcoat bestehend aus einem aromatenhaltigen (Co)polymer enthaltend Novolake, Styrole, (Poly)hydroxystyrole und/oder (Meth)-Acrylate;
- c) ein Substrat.

5

Das Substrat ist vorzugsweise ein zu strukturierendes Halbleitermaterial, z.B. ein Siliciumwafer oder Indium-Zinnoxid-Schichten auf Glas.

Der darauf befindliche Bottomcoat sollte eine gute Haftfähigkeit sowohl zu dem Topcoat a) als auch zum Substrat aufweisen, und hat bevorzugt eine Schichtdicke von etwa 0,1 bis 20 µm.

10

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer solchen mikrolithographischen Anordnung, umfassend die Schritte:

- i) Herstellung eines ungehärteten Solfilms der vorstehend beschriebenen Nanokomposit-Zusammensetzung;
- 15 ii) Herstellung eines Zielsubstrats, bestehend aus Bottomcoat b) und Substrat c);
- iii) Übertragung von Solfilm-Material aus i) mittels eines mikrostrukturierten Transferprägestempels auf den Bottomcoat b) in ii);
- 20 iv) Härtung des übertragenen Solfilm-Materials;
- v) Abtrennung des Transferprägestempels unter Erhalt einer geprägten Mikrostruktur als Topcoat a).

Der ungehärtete Solfilm i) ist zweckmäßigerweise auf einer planaren Anordnung, bestehend aus einem Support, z.B. Glas, Kieselglas, Kunststoff oder Siliciumwafer, und/oder einem haftvermittelnden Film aufgebracht. Der haftvermittelnde Film enthält organische Polymere, die eine gute Benetzung zu dem Support und dem darauf abzuscheidenden Nanokomposit-Solfilm gewährleisten. Der haftvermittelnde Film kann beispielsweise aus einem aromatenhaltigen Polymer oder Copolymer, enthaltend Novolake, Styrole, (Poly)hydroxystyrole und/oder (Meth)Acrylate, bestehen. Der haftvermittelnde Film kann mit bekannten Verfahren, wie z.B. Spincoating, auf den Support aufgebracht werden.

Anschließend wird die erfindungsgemäße Nanokomposit-Zusammensetzung durch bekannte Verfahren, wie z.B. Spincoating Spraycoating oder Rollercoating, als Solfilm auf den haftvermittelnden Film aufgebracht, zweckmäßigerweise in einer Filmdicke von 0,5 bis 1 µm. Der Solfilm hat vorzugsweise eine Viskosität von 80
5 mPa s bis 2 Pa s, bevorzugt 100 mPa s bis 1 Pa s und besonders bevorzugt von 200 mPa s bis 600 mPa s.

Die Nanokomposit-Zusammensetzung kann entweder als solche oder vorzugsweise als Lösung in einem organischen Lösungsmittel aufgebracht werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Butanol, Ketone wie Aceton, Ester wie
10 Ethylacetat, Ether wie Tetrahydrofuran und aliphatische, aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol, Toluol und Chloroform.

Die Nanokomposit-Zusammensetzung kann beispielsweise hergestellt werden, indem man die nanoskaligen Partikel in einem der vorstehend genannten
15 Lösungsmittel und/oder einer der genannten polymerisierbaren Verbindungen dispergiert, z.B. unter Rühren oder mittels Ultraschall. Die erhaltene Dispersion wird dann mit den übrigen Bestandteilen der Nanokomposit-Zusammensetzung, gegebenenfalls unter Verdünnung mit einem Lösungsmittel, vermischt. Das zum Verdünnen verwendete Lösungsmittel ist entweder identisch mit dem für die
20 Dispersion verwendeten Lösungsmittel oder damit mischbar.

Sofern das verwendete Lösungsmittel nicht schon während des Auftragens des Nanokomposit-Solfilms verdampft, ist es zweckmäßig, das Lösungsmittel nach dem Auftragen des Films durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. Erwärmen, weitgehend
25 zu entfernen, da sonst eine Übertragung des Solfilm-Materials mittels Transferprägestempel problematisch ist.

Die Herstellung des Zielsubstrats kann nach den gleichen Methoden erfolgen. Der Bottomcoat kann die gleiche oder eine ähnliche Zusammensetzung haben wie der
30 vorstehend beschriebene haftvermittelnde Film des Ausgangssubstrats.

Nach der Auftragung des Nanokomposit-Sols und Ablüften des Lösungsmittels sind die Fluorsilan-Moleküle an der Oberfläche angereichert, in die nun der

Transferprägestempel aus Glas oder Kieselglas für etwa 5 bis 300 Sekunden, vorzugsweise 10 bis 60 Sekunden, eingedrückt wird (Immersionszeit).

Der Transferprägestempel kann auch aus Silikonkautschuk bestehen. In diesem Fall sind keine Fluorsilane der Formel (III) erforderlich.

- 5 Die fluorierten Seitenketten der Fluorsilan-Moleküle werden von der hydrophilen Oberfläche des Glas- oder Kieselglasstempels prinzipiell abgestossen, von der Oberfläche des haftvermittelnden Films oder des Substrats nur schwach angezogen und diffundieren daher im Konzentrationsgradienten. Nach besagter Immersionszeit wird der Transferprägestempel aus dem überschüssigen Nanokomposit-Solfilm herausgezogen. Die Haftung des Solfilmmaterials ist in den 30 bis 500 nm, bevorzugt 100 bis 200 nm, tiefen und breiten Mikrokanälen des Stempels durch Kapillarkräfte und durch partielle Entfernung der Fluorsilanmoleküle von der (Kiesel)glasoberfläche hinreichend groß, so dass es vom Stempel mitgenommen wird. Bei Unterschreitung der Immersionszeit ist die Übertragung unvollständig.
- 10 15 Die Übertragung der Mikrostruktur auf das Zielsubstrat erfolgt durch die Luft vorzugsweise innerhalb von 10 bis 300 Sekunden. Dabei reichert sich das Fluorsilan an der Grenzfläche zur Luft an, so dass die Benetzung des Stempels sehr gut ist und das Sol sich im Transferstempel nicht zu einem Tropfen zusammenzieht. Nach dem Aufsetzen des Transferstempels auf dem Bottomcoat b) des Zielsubstrats wird der Stempel über eine Dauer von 10 bis zweckmäßig 300 Sekunden, bevorzugt 20 bis 50 Sekunden, insbesondere 30 bis 40 Sekunden, mit einem Druck von 10 bis 100 kPa gegen den Bottomcoat b) gedrückt. Dabei diffundiert das Fluorsilan wieder in Richtung der (Kiesel)glasoberfläche, so dass nach der Härtung die Haftung zum Bottomcoat hinreichend gut und zum Transferstempel hinreichend schlecht ist. Die Schichtdicke des übertragenen Materials ist 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 150 bis 500 nm.
Würde man das gleiche Nanokomposit-Sol ohne Fluorsilan verwenden und mit einem Kieselglasstempel übertragen, so wird auf dem Zielsubstrat keine Struktur abgeschieden. Das Sol verbleibt vollständig im Stempel.
- 20 25 30 Während der Transferprägestempel auf dem Bottomcoat aufliegt, erfolgt eine thermische Härtung oder eine UV-Härtung. Bei UV-transparenten Transferstempeln ist eine Härtung durch UV-Strahlung bevorzugt. Nach etwa 1 bis 10 minütiger Erwärmung auf etwa 80 bis 150°C, und/oder etwa 5 bis 20 minütiger UV-

Bestrahlung ist das übertragene Solfilm-Material ausgehärtet und der Transferprägestempel wird unter Erhalt einer geprägten Mikrostruktur (Topcoat a) entfernt.

Eine Untersuchung dieser mikrostrukturierten Anordnung mit Hilfe eines

5 Rasterelektronenmikroskops zeigt, dass nicht nur die geprägte Mikrostruktur auf dem Zielsubstrat zurückbleibt, sondern auch eine unstrukturierte Restschicht des Nanokomposit-Solfilms von weniger als 30 nm Dicke.

Für eine spätere Anwendung in der Mikroelektronik ist es zur Erzielung einer hohen Kantensteilheit und eines hohen Aspektverhältnisses (Verhältnis von Höhe der Stege zu Abstand zwischen zwei Stegen) erforderlich, dass der Nanokomposit-

10 Solfilm und der Bottomcoat eine unterschiedliche Ätzresistenz aufweisen.

So ist die erfindungsgemäß verwendete Nanokomposit-Zusammensetzung mit einem CHF₃/O₂-Gasgemisch ätzbar, nicht aber durch ein Sauerstoffplasma. Bei dem Bottomcoat ist es umgekehrt.

15

Die vorliegende Erfindung umfaßt daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten Halbleitermaterials, umfassend die vorstehend genannten Schritte i) bis v), wobei Support c) das zu strukturierende Halbleitermaterial darstellt, sowie die Schritte

20 vi) Plasmaätzung der Restschicht des Nanokomposit-Solfilms, vorzugsweise mit CHF₃/O₂-Plasma,
vii) Plasmaätzung des Bottomcoat, vorzugsweise mit O₂-Plasma,
viii) Dotierung des Halbleitermaterials an den geätzten Stellen, oder Ätzung des Halbleitermaterials.

25

Nach dem Ätzprozeß läßt sich die Resist-Beschichtung mit herkömmlichen Lösemitteln, wie z.B. Tetramethylammoniumhydroxid, entfernen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass nach dem
30 erfindungsgemäßen Verfahren Nanostrukturen mit einer Kantenlänge von ca. 150 nm und einer Kantensteilheit von ca. 90° geprägt werden.

Beispiele

1) Herstellung einer Nanokomposit-Zusammensetzung

236,1 g (1 mol) Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS) werden mit 27 g (1,5 mol)

5 Wasser 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend wird entstandenes Methanol am Rotationsverdampfer bei 70°C abgezogen.

Zu dem so hergestellten GPTS-Kondensat werden unter Rühren 345 g

Tetrahexylammoniumhydroxid-modifiziertes Kieselgel (SiO₂-Kolloid, Durchmesser

10 ca. 10 nm, ca. 30 gew.-%ig in Isopropanol, modifiziert mit 2,4 mg Tetrahexylammoniumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig in Wasser) pro g Kieselgel) gegeben. Anschließend wird das Isopropanol am Rotationsverdampfer entfernt. Zum lösemittelfreien Sol werden jeweils 1 Gew.-%, bezogen auf das Sol, eines kationischen Photostarters (UVI 6974, Union Carbide) und Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilan, sowie 22,3 g (0,0714 mol) Bisphenol-A-Diglycidether gegeben. Das Sol wird durch Zugabe von Isopropoxyethanol verdünnt, bis man eine Nanokomposit-Zusammensetzung mit einer Viskosität von etwa 300 mPa s erhält.

20 2) Herstellung des Novolaks für Ausgangssubstrat und Zielsubstrat:

120 g m-Kresol, 60 g p-Kresol und 106,8 g 37 gew.-%iges Formalin werden

zusammen mit 4 g Oxalsäuredihydrat für 6 Stunden bei 100°C erhitzt. Zur destillativen Entfernung von Wasser und nichtumgesetztem Kresol, Formaldehyd 25 und Oxalsäure wird die Reaktionsmischung auf 200°C erwärmt, und der Druck auf 50 mbar reduziert. Man erhält 172 g Novolak als Feststoff.

3) Herstellung des Ausgangssubstrats:

30 a) Ein mit Hexamethyldisilazan vorbehandelter 4-Zoll-Siliciumwafer wird in einem Spincoater mit einer Novolak-Lösung (17,5 g des oben hergestellten Novolaks in 82,3 g PGMEA) beschichtet. Anschließend erfolgt ein Softbake für 90 s

bei 110°C und ein Hardbake für 90 s bei 235°C, so dass die resultierende Schichtdicke etwa 500 nm beträgt (haftvermittelnde Schicht).

b) Auf die so hergestellte haftvermittelnde Schicht wird die oben hergestellte
5 Nanokomposit-Zusammensetzung durch Spincoating (2000 Umdrehungen, 30 s) aufgetragen. Der Solfilm wird zur Entfernung des Lösungsmittels für 1 Minute bei etwa 25°C getrocknet, ohne dass der Solfilm aushärtet.

Die Schichtdicke des Nanokomposit-Solfilms beträgt etwa 500 nm.

10 4) Herstellung des Zielsubstrats:

Die Herstellung des Zielsubstrats erfolgt analog zu 3a).

5) Übertragung und Prägen der Mikrostruktur auf das Zielsubstrat:

15 Die Prägeapparatur ist eine rechnergesteuerte Prüfmaschine (Modell Zwick 1446), die es ermöglicht, Be- und Entlastungsgeschwindigkeiten zu programmieren und definierte Drücke über eine bestimmte Zeit zu halten. Die Kraftübertragung erfolgt über eine Welle, an der der Prägestempel über ein Gelenk befestigt ist. Dies ermöglicht eine exakte Ausrichtung der Prägestruktur zum Substrat. Zur
20 photochemisch initiierten Aushärtung dient ein Metallhalogenidstrahler (Modell UV-S400 der Fa. Panacol-Elosol GmbH, UV-A-Strahlung 325-380 nm).

In die nichtausgehärtete Solfilmschicht des oben hergestellten Ausgangssubstrats wird ein mikrostrukturierter Kieselglasstempel (4 x 4 cm, Strukturtiefe 200 nm) mit einer Kraft von 40 N eingedrückt. Nach einer Wartezeit von 15 s wird der Stempel aus dem überschüssigen Solfilm herausgezogen. Der nun vollständig mit Solfilmmaterial benetzte Stempel wird 30 s lang an der Luft gehalten, dann auf das oben hergestellte Zielsubstrat aufgesetzt und für 35 s mit einer Kraft von 50 N auf den Bottomcoat gedrückt, wobei der übertragene Film mit dem UV-Strahler gehärtet
30 wird. Nach einer Präge- und Belichtungszeit von insgesamt 5 Minuten wird der Stempel entfernt und das gehärtete mikrostrukturierte Solfilmmaterial auf dem Zielsubstrat zurückbehalten.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Beschichtung zeigt, dass Strukturen mit einer Geometrie von 150 nm x 150 nm mit hoher Kantensteilheit wiedergegeben werden. Zwischen Bottomcoat und den übertragenen Strukturen ist eine Restschichtdicke von 25 nm Solfilmmaterial vorhanden.

5

6) Ätzprozess

Das Substrat wurde unter folgenden bedingungen geätzt:

- 1) Mit CHF₃/O₂ (25:10), 300 W, 50 mTorr, RIE-Modus, anisotrop; zur Entfernung der Rest-Topcoat-Schicht;
- 10 2) Mit O₂, 300 W, 50 mTorr, RIE-Modus, anisotrop; zur Entfernung des Bottomcoat.

Aspektverhältnis ca. 3.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Nanokomposit-Zusammensetzung, enthaltend
 - a) ein polymerisierbares Silan der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder
 - 5 davon abgeleitete Kondensate



in der die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten;



worin R^1 ein nicht hydrolysierbarer Rest ist, R^2 einen eine funktionelle Gruppe tragenden Rest bedeutet, X die vorstehende Bedeutung hat und a und b den Wert 0, 1, 2 oder 3 aufweisen, wobei die Summe (a + b) den Wert 1, 2 oder 3 aufweist,

15 sowie
b) nanoskalige Teilchen aus der Gruppe der Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride, Halogenide, Carbide, Arsenide, Antimonide, Nitride, Phosphide, Carbonate, Carboxylate, Phosphate, Sulfate, Silikate, Titanate, Zirkonate, Aluminate, Stannate, Plumbate sowie Mischoxide davon,
20 als Resist zur Mikrostrukturierung von Halbleitermaterialien, Flachbildschirmen, mikromechanischen Bauteilen und Sensoren.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanokomposit-Zusammensetzung 1 bis 50 Volumenprozent, vorzugsweise 1 bis 30 Volumenprozent, nanoskalige Teilchen enthält.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Teilchen mit Verbindungen aus der Gruppe der Carbonsäuren, Carbonsäureamide, Carbonsäureester, Aminosäuren, β -Diketone, Imide, quartären Ammoniumsalzen der allgemeinen Formel $\text{N}^+ \text{R}^{10} \text{R}^{20} \text{R}^{30} \text{R}^{40} \text{Y}^-$ wobei die Reste R^{10} bis R^{40} , gleich oder verschieden sind und aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Gruppen sein können und Y ein anorganisches oder organisches Anion darstellen, oberflächenmodifiziert sind.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanokomposit-Zusammensetzung polymerisierbare monofunktionelle und/oder bifunktionelle Monomere, Oligomere und/oder Polymere aus der Gruppe der (Poly)Acrylsäure, (Poly)Methacrylsäure, (Poly)Acrylate, (Poly)Methacrylate, (Poly)Acrylamide, (Poly)Methacrylamide, (Poly)Carbamide, (Poly)Olefine, (Poly)Styrol, (Poly)Amide, (Poly)Imide, (Poly)Vinylverbindungen, (Poly)Ester, (Poly)Arylate, (Poly)Carbonate, (Poly)Ether, (Poly)Etherketone, (Poly)Sulfone, (Poly)Epoxide, Fluorpolymere, Organo(poly)siloxane, (Poly)Siloxane und Hetero(poly)siloxane enthält.

10 5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanokomposit-Zusammensetzung ein Fluorsilan der Formel (III) enthält

$$R^3(X^1)_3Si \quad (III)$$

15 worin
 R^3 ein teil- oder perfluoriertes C₂-C₂₀-Alkyl ist, und
 X^1 C₁-C₃-Alkoxy, Chlor, Methyl oder Ethyl bedeuten.

20 6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanokomposit-Zusammensetzung einen Vernetzungsinitiator enthält.

7. Mikrolithographische Anordnung enthaltend

25 a) eine mikrostrukturierte Schicht einer Nanokomposit-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, als Topcoat;

b) einen Bottomcoat bestehend aus einem aromatenhaltigen Polymer oder Copolymer enthaltend Novolake, Styrole, (Poly)hydroxystyrole und/oder (Meth)Acrylate;

30 c) ein Substrat.

8. Mikrolithographische Anordnung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Topcoat a) ein Solfilm ist.

9. Mikrolithographische Anordnung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat c) ein Halbleitermaterial ist.

10. Verfahren zur Herstellung einer mikrolithographischen Anordnung nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, umfassend die Schritte:

- i) Herstellung eines planaren ungehärteten Solfilms einer Nanokomposit-Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6;
- ii) Herstellung eines Zielsubstrats, bestehend aus einem Bottomcoat b) und einem Support c);
- iii) Übertragung von Solfilm-Material aus i) mittels eines mikrostrukturierten Transferprägestempels auf den Bottomcoat b) in ii);
- iv) Härtung des übertragenen Solfilm-Materials;
- v) Abtrennung des Transferprägestempels unter Erhalt einer geprägten Mikrostruktur als Topcoat a).

15 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der ungehärtete Solfilm i) auf einem planaren Ausgangssubstrat, bestehend aus einem Support und/oder einem haftvermittelnden Film, aufgebracht ist.

20 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Transferprägestempel aus Silikon, Glas oder Kieselglas besteht.

25 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Transferprägestempel für 5 bis 300 Sekunden in den Solfilm i) hineingedrückt, dann herausgezogen und innerhalb von 10 bis 300 Sekunden auf dem Bottomcoat b) aufgesetzt wird und über eine Dauer von 10 bis 300 Sekunden mit einem Druck von 10 bis 100 kPa gegen b) gedrückt wird.

30 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine thermische Härtung oder eine UV-Härtung durchgeführt wird, während der Transferprägestempel gegen b) gedrückt ist.

15. Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten Halbleitermaterials, umfassend die Schritte i) bis v) nach Anspruch 10, wobei Support c) das zu strukturierende Halbleitermaterial darstellt, sowie die Schritte

- vi) Plasmaätzung der Restschicht des Nanokomposit-Solfilms, vorzugsweise mit CHF₃/O₂-Plasma,
- 5 v) Plasmaätzung des Bottomcoat, vorzugsweise mit O₂-Plasma,
- vi) Ätzung des Halbleitermaterials oder Dotierung des Halbleitermaterials an den geätzten Stellen.

Zusammenfassung

Nanoimprint-Resist

5 Die Erfindung betrifft eine Methode zur Mikrostrukturierung elektronischer Bauteile zu entwickeln, die hohe Auflösungen (≤ 200 nm) bei gutem Aspektverhältnis liefert, aber deutlich kostengünstiger ist als photolithographische Verfahren.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die Schritte:

- i) Herstellung eines planaren ungehärteten Solfilms einer Nanokomposit-
10 Zusammensetzung nach Anspruch 1;
- ii) Herstellung eines Zielsubstrats, bestehend aus einem Bottomcoat b) und
einem Support c);
- iii) Übertragung von Solfilm-Material aus i) mittels eines mikrostrukturierten
Transferprägestempels auf den Bottomcoat b) in ii);
- iv) Härtung des übertragenen Solfilm-Materials;
- 15 v) Abtrennung des Transferprägestempels unter Erhalt einer geprägten
Mikrostruktur als Topcoat a).

Die Herstellung eines mikrostrukturierten Halbleitermaterials umfaßt zusätzlich die Schritte:

- 20 vi) Plasmaätzung der Restschicht des Nanokomposit-Solfilms, vorzugsweise mit CHF₃/O₂-Plasma,
- v) Plasmaätzung des Bottomcoat, vorzugsweise mit O₂-Plasma,
- vi) Ätzung des Halbleitermaterials oder Dotierung des Halbleitermaterials an den geätzten Stellen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADING TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.